

电感耦合等离子体质谱测定食盐中的铅含量

Determination of lead in table salt by using internal standard method and standard addition method of ICP—MS

朱 影 付文雯 姚晓帆

ZHU Ying FU Wen-wen YAO Xiao-fan

(湖北省食品质量与安全监督检验研究院, 湖北 武汉 430060)

(Hubei Provincial Institute for Food Supervision and Test, Wuhan, Hubei 430060, China)

摘要:选用铑(^{103}Rh)作为内标物质,采用电感耦合等离子体质谱内标法和标准加入法分别对浓度为 4%, 8%, 12%, 16%, 20% 的食盐样品溶液中铅的加标回收率进行测定。试验结果表明:采用内标法测定时,当食盐样品浓度从 4% 增加至 20% 时,内标回收率从 54.8% 降低至 5.1%,各浓度梯度高、中、低加标浓度样品的加标回收率在 90%~112%;采用标准加入法测定时各浓度食盐样品基体对应的内标回收率基本保持在 100% 左右,各浓度梯度高、中、低加标浓度样品的加标回收率在 91%~114%;采用电感耦合等离子体质谱内标法和标准加入法能够快速、准确地测定不同浓度食盐样品中的铅含量,而且食盐样品基体浓度从 4% 增加到 20% 并未对方法的准确性造成影响。

关键词:电感耦合等离子体质谱; 内标法; 标准加入法; 铅; 食盐

Abstract: Rhodium (^{103}Rh) was used as internal standard substance, and the recovery rates of lead in samples with different salt concentration of 4%, 8%, 12%, 16% were determined by using internal standard correction method and standard addition method of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP—MS). The experimental results show that: When determined by internal standard correction method, as the table salt sample's concentration increased from 4% to 20%, the recovery rates of the internal standard reduced from 54.8% to 5.1%, and the recovery rates of lead in high, medium and low standard addition samples with different concentration gradients of table salt were between 90%~112%; When determined by standard addition method, the internal standard recovery rates of each matrix of different salt concentration remained about 100%, and the recovery rates of lead in high, medium and low standard ad-

dition samples with different concentration gradients of table salt were between 91%~114%; Both the two analytical methods can accurately determine the content of lead in different concentration of table salt samples, and the accuracy of the methods did not affect although the matrix of table salt's concentration increased from 4% to 20%.

Keywords: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP—MS); internal standard correction method; standard addition method; lead; table salt

铅及其化合物对人体有毒,摄取后主要贮存在骨骼内,部分取代磷酸钙中的钙,不易排出^[1]。铅中毒较深时会引起神经系统损害,严重时会引起铅毒性脑病^[2]。铅的摄入已经成为危害人体健康不容忽视的问题,监控食品中铅污染是食品安全监管的一项重要内容,同时铅含量的准确测量也是诸多元素检测项目中最具挑战性的检测项目之一。

食盐是人类生活中不可缺少的重要物资,也是烹饪中最常用的调味料,因此食盐的卫生学指标与人类健康息息相关。GB 2721—2015《食品安全国家标准 食用盐》对食用盐的描述是:以氯化钠为主要成分用于食用的盐。除低钠盐外,其他类型食盐中氯化钠的含量均在 90% 以上。

食盐中铅含量的测定是食品安全卫生监督的重要项目。目前,中国现有食盐中铅含量的测定方法主要有石墨炉原子吸收光谱法^[3]、原子荧光光谱法^[4]、火焰原子吸收光谱法、二硫腈比色法、扫描极谱法^[5]、配合有机萃取前处理技术进行的石墨炉原子吸收光谱法^[6]。其中石墨炉原子吸收光谱法因其操作简单,具有较高的灵敏度和准确度,是目前食品检验中使用较多的痕量铅的检测方法,但是由于食盐中氯化钠的含量很高,原子化过程中大量的氯化钠蒸气会产生巨大的背景干扰,掩盖铅的测定信号,若样品不经过处理直接测定,测定结果会远大于样品中铅的实际含量。即使对基体改进剂及石墨炉升温程序等测定条件进行优化,也很难有效地去除背景干扰。若使用二乙基二硫代氨基甲酸钠(DDTC)与铅

基金项目:湖北省食品质量与安全监督检验研究院自主立项项目(编号:ZZLX2015006)

作者简介:朱影(1983—),女,湖北省食品质量与安全监督检验研究院工程师,硕士。E-mail: riqiu@foxmail.com

收稿日期:2017—03—22

形成络合物,经 4-甲基-2-戊酮萃取分离后再使用石墨炉原子吸收光谱测定,可以有效去除样品中钠离子的干扰,这种方法是目前中国食盐中铅含量测定较为行之有效的方法。但是,其操作过程复杂容易引入外来污染,由于萃取溶剂 4-甲基-2-戊酮具有较强挥发性,影响其测定的稳定性和准确性。此外也可看到一些使用极谱法测定食盐中铅的报道,徐爱平等^[7]使用极谱法测定食盐溶液中铅的含量取得了较好的线性相关性和加标回收率,但是由于极谱法检出限较高,因此在食品痕量铅的检测中使用较少。

电感耦合等离子体质谱法是一种具有高灵敏度和准确性的快速分析测试技术^[8-9],本试验采用电感耦合等离子体质谱内标法及标准加入法对不同浓度梯度的食盐溶液中高、中、低浓度铅加标样品中铅的含量进行测定,对加标回收率进行计算,并对食盐基体浓度变化对内标回收率及测定结果准确性和稳定性的影响进行讨论,从而建立一种食盐中铅含量的快速、准确的测定方法。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

铅单元素标准溶液、铊单元素标准溶液:标准值为 1 000 $\mu\text{g/mL}$,国家有色金属及电子材料分析测试中心;
硝酸:优级纯,德国默克医药化工集团;
电感耦合等离子体质谱:8800 ICP-MS Triple Quad 型,美国安捷伦科技有限公司;
超纯水处理器:Milli-Q Reference 型,法国密理博仪器公司。

1.2 样品前处理

称取一定量的食盐样品于 10 mL 试管中,加硝酸 1.5 mL,于 100 $^{\circ}\text{C}$ 水浴,加热消解 1 h 后,用超纯水定容至刻度,制备成食盐样品溶液。

1.3 标准系列溶液的配制

1.3.1 内标法标准系列溶液的配制 取铅标准储备液,用 2%的硝酸溶液配制成 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的铅标准使用溶液。精确量取此标准使用溶液 0.0,0.2,0.4,0.6,0.8,1.0 mL 于 50 mL 的容量瓶中,用 2%的硝酸溶液定容至刻度,得到浓度分别为 0,4,8,12,16,20 ng/mL 的铅标准系列溶液。

1.3.2 标准加入法标准系列溶液的配制 精确量取 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的铅标准使用溶液 0.00,0.02,0.04,0.08,0.10 mL 于 5 组 10 mL 的容量瓶中,分别用浓度为 4%,8%,12%,16%,20%的食盐样品溶液定容至刻度,得到浓度分别为 0,2,4,8,10 ng/mL 的 5 组以不同浓度食盐溶液为基体的铅标准系列溶液。

1.4 内标溶液的配制

取铊标准储备溶液,用 2%的硝酸配制 成 400 ng/mL 的铊内标溶液。

1.5 仪器工作参数

射频功率 1 200 W;采样深度 150 mm;载气流速 1 L/min;辅助气流速 1 L/min;氦气流速 12 L/min;蠕动泵速 0.4 r/s;雾化室温度 2 $^{\circ}\text{C}$;扫描次数 100 次;样品重复次数 3 次;积分时间

0.09 s;提取透镜 1 电压 0 V;提取透镜 2 电压-165 V;偏转电压-90 V;Q1 入口电压 0 V;Q1 出口电压 1.0 V。

1.6 样品的测定

依次将制备好的标准系列溶液、不同浓度的食盐样品溶液以及不同浓度的食盐加标样品溶液导入调谐好的电感耦合等离子体质谱仪,同时导入内标溶液进行样品的测定。

2 结果与分析

2.1 仪器参数优化

将仪器调谐液导入电感耦合等离子体质谱仪,在 No gas 模式下,选择自动调谐模式,通过优化透镜参数,使低质量数的锂(7)、中质量数的钇(89)、高质量数的铈(205)的离子强度达到适合的强度,使氧化物比值($156\text{CeO}/140\text{Ce}$) $\leq 2\%$,使双电荷比值($70\text{Ce}^{++}/140\text{Ce}^{+}$) $\leq 3\%$,从而提高仪器的检测灵敏度,使仪器可以达到最佳的使用状态。

2.2 干扰及内标的选择

2.2.1 干扰 电感耦合等离子体质谱的干扰主要为雾化效应、试样和标准溶液之间黏度差异、电离效应、空间电荷效应、溶解性总固体含量较高而引起的基体(物理)型干扰和同量异位素、双电荷离子、分子离子引起的质谱型干扰。本试验存在的干扰主要为基体(物理)型干扰。食盐样品中含有大量易电离的钠离子会抑制铅元素的信号,同时溶解性总固体含量较高也会造成仪器雾化器雾化效率降低。基体(物理)型干扰可通过基体匹配及加入内标或基体稀释等方式来去除干扰。本试验分别采用内标法和基体匹配(标准加入法)来去除干扰。

2.2.2 内标元素的选择 赵小学等^[10]在进行电感耦合等离子体质谱内标选择方法研究时发现,内标元素与待测元素质量数、电离能接近并非内标选择的关键因素。样品中若含有内标元素,其对低浓度被测元素的影响较大,对较高浓度被测元素的影响较小,因此,应该选择样品中不含或含量很低的元素作为内标。铈(^{103}Rh)是地壳中含量最少的元素之一,并且没有其他质量数的同位素存在。因此,本试验选择元素铈(^{103}Rh)作为测定内标。

2.3 标准曲线及检出浓度

将标准系列溶液引入电感耦合等离子体质谱仪进行分析,以标样质量浓度为横轴 x ,相应的待测元素离子强度与内标离子强度的比值为纵轴 y ,绘制标准曲线,得到线性回归方程及仪器检出浓度,结果见表 1。

表 1 内标法和标准加入法的线性范围、回归方程、相关系数与检出浓度

Table 1 The linear range, egression equation, correlation coefficient and detectable concentration of internal standard method and standard addition method

测定方法	回归方程	相关系数	检出浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
内标法	$y=0.007\ 8x+1.316\ 9\text{E}-004$	1.000 0	0.009 0
标准加入法	$y=0.007\ 6x+0.004\ 7$	1.000 0	—

2.4 电感耦合等离子体质谱内标法及标准加入法测定不同浓度食盐溶液中铅的回收率

采用电感耦合等离子体质谱内标法及标准加入法测定食盐浓度分别为 4%,8%,12%,16%,20%的铅加标样品时,内标的回收率见表 2。由表 2 可知,随着样品中食盐含量的增加内标铑(¹⁰³Rh)的回收率逐步降低,可见,食盐样品的基体(物理)型干扰,是随着样品中食盐浓度的增加而逐渐增大的。当食盐样品浓度从 4%增加至 20%时,内标回收率从 54.8%降低至 5.1%。随着钠离子浓度的增加,内标及待测元素离子信号强度受到抑制程度也随着增加。

当采用标准加入法测定食盐样品溶液时,随着样品基体中食盐含量的增加相同基体条件下内标铑(¹⁰³Rh)的回收率基本保持恒定,在 100%上下浮动,在基体匹配的条件下,由于样品与标曲具有一致的测定环境,从而有助于增加测定的准确性。

表 2 内标法及标准加入法测定不同浓度食盐基体样品对应的内标回收率

Table 2 The recovery rates of internal standard with different matrix concentration of table salt by using internal standard method and standard addition method

食盐浓度	内标法内标回收率	标准加入法内标回收率
4	54.8	94.5
8	35.7	101.0
12	17.3	96.1
16	8.7	105.0
20	5.1	98.1

2.5 不同浓度梯度食盐样品对应的加标回收率

分别精确称取质量为 0.4,0.8,1.2,1.6,2.0 g 的食盐样品各 3 份于 10 mL 的试管中,各加入绝对铅含量分别为 5,20,50 ng 的铅标准使用溶液,后按照 1.2 的方法处理样品并定容至刻度,从而制备成食盐基体浓度分别为 4%,8%,12%,16%,20%的食盐样品溶液,每个浓度梯度的加标浓度分别为 0.5,2.0,5.0 ng/mL,采用电感耦合等离子体质谱内标法和标准加入法分别测定每个浓度梯度食盐样品溶液中铅的含量,并计算加标回收率,结果见表 3、4。

由表 3、4 可知,采用电感耦合等离子体质谱内标法及标准加入法测定食盐中铅含量均具有较高的准确度和精密度,并且当食盐基体浓度从 4%增加至 20%时,这两种方法的准确性和精密度并未发生较大的改变。内标法测量方法简单,在采用这种方法测定时,各浓度梯度高、中、低加标浓度样品的加标回收率在 90%~112%;虽然随着食盐样品浓度从 4%增加至 20%,内标回收率从 54.8%降低至 5.1%,但是这并没有影响内标对结果的校正能力,采用该方法测定的数据仍然具有较好的准确性;在采用内标法测定低加标浓度(0.5 ng/mL)样品时,随着食盐基体浓度的增加,RSD 值从

表 3 内标法测定不同浓度梯度食盐样品中铅的加标回收率

Table 3 The recovery rates of lead in sample with different concentration gradients of table salt by using internal standard method

食盐浓度/ %	添加量/ (ng·mL ⁻¹)	回收率/ %	RSD/ %
4	0.5	97	1.7
	2.0	102	1.8
	5.0	103	1.2
8	0.5	110	3.7
	2.0	99	1.6
	5.0	93	0.4
12	0.5	105	2.5
	2.0	94	4.2
	5.0	104	1.7
16	0.5	96	5.1
	2.0	104	3.8
	5.0	96	3.7
20	0.5	90	8.1
	2.0	108	1.0
	5.0	112	3.1

表 4 标准加法测定不同浓度梯度食盐样品中铅的加标回收率

Table 4 The recovery rates of lead in sample with different concentration gradients of table salt by using standard addition method

食盐浓度/ %	添加量/ (ng·mL ⁻¹)	回收率/ %	RSD/ %
4	0.5	109	5.0
	2.0	91	1.6
	5.0	96	3.8
8	0.5	114	3.8
	2.0	102	0.5
	5.0	99	1.9
12	0.5	111	3.2
	2.0	98	3.9
	5.0	95	2.4
16	0.5	112	5.1
	2.0	102	2.9
	5.0	95	1.0
20	0.5	102	2.8
	2.0	105	3.7
	5.0	98	2.6

1.7%增加至 8.1%,可见数据测定的稳定性逐渐降低,但仍然在合理的偏差范围内。使用标准加入法测定时,各浓度梯度高、中、低加标浓度样品的加标回收率分别在 91%~

114%，数据具有较好的准确性和稳定性；标准加入法测定样品时样品溶液与标准溶液的基体一致，更有利于保证复杂基体样品测量的准确性和稳定性。

依据 GB 5009.42—2016《食品安全国家标准 食盐指标测定》中铅的检测方法，采用二乙基二硫代氨基甲酸钠(DDTC)对食盐样品溶液中铅进行络合，经 4-甲基-2-戊酮萃取分离后，再使用石墨炉原子吸收光谱法对萃取液中的铅进行测定。对食盐浓度为 20%，铅的加标浓度分别为 0.5、2.0、5.0 ng/mL 的 3 组食盐样品溶液进行铅的加标回收率测定，结果见表 5。

表 5 采用络合萃取—石墨炉原子吸收光谱法测定 20% 食盐溶液中铅的加标回收率

Table 5 The recovery rates of lead in the solution of the 20% salt solution by complexation extraction-raphite furnace atomic absorption spectrometry

添加量/(mg·kg ⁻¹)	回收率/%	RSD/%
0.5	78	7.2
2.0	75	4.5
5.0	97	2.7

由表 5 可知，采用络合萃取—石墨炉原子吸收光谱法测定 20%食盐溶液中铅时，加标量较小的加标组加标回收率较低；对于加标量较大的加标组，加标回收率较高。可见对于低加标浓度样品的测定，络合萃取—石墨炉原子吸收光谱法与电感耦合等离子体质谱内标法和标准加入法相比准确性较低，且该方法前处理步骤复杂，不适合食盐中铅，特别是低含量铅的快速、准确测定。

3 结论

本试验对电感耦合等离子体质谱内标法和标准加入法测定食盐中铅含量的方法进行了研究，通过对不同浓度食盐基体样品中高、中、低铅加标浓度样品的加标回收率和相对标准偏差的分析可知，采用电感耦合等离子体质谱内标法和标准加入法测定食盐中铅含量具有良好的准确性和稳定性，且食盐浓度的变化对测定结果的准确性与稳定性的影响较小；对于铅含量较低的食盐样品，电感耦合等离子体质谱内标法和标准加入法与 GB 5009.42—2016《食品安全国家标准

食盐指标测定》中铅含量的检测方法(络合萃取—石墨炉原子吸收光谱法)相比检测数据更可靠、操作更简便。

由于高浓度食盐样品中溶解性总固体含量很高，在测定高浓度食盐样品时，钠离子会在电感耦合等离子体质谱仪的雾化器、矩管、采样锥上产生堆积，从而影响数据的准确性，因此，在测定时为保证数据准确、可靠，应在测定过程中及时冲洗进样系统，尽量减少钠离子的堆积，还应避免同一时间测定的样品数量过多。在测定完成后应及时清洗仪器的雾化器、矩管、采样锥，避免盐分堆积影响其他样品的测定，或腐蚀进样系统。

本试验主要以食盐基体为研究对象，因此在测定酱油、火锅底料、复合调味料等食盐含量较高的高盐食品中铅含量时也可参考本方法。

参考文献

[1] 李玮. 新型化学修饰电极体系的研究及其在痕量铅检测中的应用[M]. 上海：复旦大学，2008：1-21.

[2] 杨佳佳，孙海波，杨彦丽，等. 高盐食品中铅测定方法的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报，2016，7(4)：1 462-1 467.

[3] 胡曙光，苏祖俭，陈晓媛，等. 石墨炉原子吸收法测定高盐食品中的铅及其干扰消除的研究[J]. 中国食品卫生杂志，2012，38(8)：146-148.

[4] 叶海湄，周劲松. 氢化物原子荧光光谱法测定食盐中的铅[J]. 食品安全质量检测学报，2005，5(7)：1 540，1 508.

[5] 中华人民共和国卫生部. GB 5009.12—2010 食品安全国家标准食品中铅的测定[S]. 北京：中国标准出版社，2010.

[6] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.42—2016 食品安全国家标准 食盐指标测定[S]. 北京：中国标准出版社，2016.

[7] 徐爱平，殷秋妙，赵沛华，等. 食盐中铅含量的测定方法研究[J]. 广东农业科学，2010(10)：36-43.

[8] 张喜琦，王骏，陈晓媛，等. 离子体质谱法测定高钠食品中微量铅的应用研究[J]. 中国调味品，2013，38(7)：93-95.

[9] 张丽平，余晓琴，王颖. ICP—MS 法测定保健食品用明胶空心胶囊中的重金属[J]. 食品与机械，2012，28(5)：104-106.

[10] 赵小学，赵宗生，陈纯，等. 电感耦合等离子体一质谱法内标元素选择的研究[J]. 中国环境监测，2016，32(1)：84-87.

究[D]. 保定：河北农业大学，2006：18-21.

(上接第 90 页)

[12] HELLMUTH K, PLUSCHKELL S, JUNG J K, et al. Optimization of glucose oxidase production by *Aspergillus niger* using genetic-and process-engineering techniques[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1995, 43(6)：978-984.

[13] 徐俊光. 壳寡糖对植物病原真菌的抑菌活性及其机理的初步研究[D]. 大连：中国科学院大连物理研究所，2007：53-54.

[14] 李丽，罗莉斯，王艳萍，等. 刺糖多孢菌生长特性及培养条件的优化[J]. 中国粮油学报，2010(11)：89-93.

[15] GERIN P, BELLON-FONTAINE M N, ASTHER M, et al. Immobilization of fungal spores by adhesion[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1995, 47(6)：677-687.

[16] 王志新. 黑曲霉 A9 葡萄糖氧化酶的提取纯化及其酶学性质研

[17] PIERCE D T, UNWIN P R, BARD A J. Scanning electrochemical microscopy. 17. Studies of enzyme-mediator kinetics for membrane-and surface-immobilized glucose oxidase[J]. Anal. Chem, 1992, 64(1 795)：1 804.

[18] 蒋雪薇，李浩，杨琛，等. 丝状真菌液体深层发酵菌丝体形态控制研究进展[J]. 食品与机械，2016，32(9)：209-212.

[19] ROSENBERG M, SVITEL J, STURDIK E, et al. Gluconic acid production by *Aspergillus niger* with oxygen supply by hydrogen peroxide[J]. Bioprocess Engineering, 1992, 7(7)：309-313.

[20] MOIR A. How do spores germinate? [J]. Journal of Applied Microbiology, 2006, 101(3)：526-530.